

控

特 11-237

整理番号=P110730-01

提出日 平成11年 7月30日  
特願平11-216585 頁: 1/1

【書類名】 特許願

【整理番号】 P110730-01

【提出日】 平成11年 7月30日

不  
審

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 D01F 6/92

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市北区梅田一丁目2番2号 力ネボウ合纖株式会社  
内

【氏名】 吉田 広治

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市北区梅田一丁目2番2号 力ネボウ合纖株式会社  
内

【氏名】 小椋 東一

【特許出願人】

【識別番号】 000000952

仲  
間  
代

【氏名又は名称】 鐘紡株式会社

【代表者】 帆足 隆

【電話番号】 03-5446-3575

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010205

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリ乳酸組成物モノフィラメントおよびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 主としてポリ乳酸組成物からなる繊維であって、原料となるポリ乳酸組成物が、L体が95%以上であり、相対粘度が2.7~3.9であり、モノマー量が0.5重量%以下であり、Sn(錫)の含有量が30ppm以下であり、直鎖状のポリ乳酸組成物であることを特徴とするモノフィラメント。

【請求項2】 主としてポリ乳酸組成物からなる繊維であって、原料となるポリ乳酸組成物が、L体が95%以上であり、重量平均分子量Mw:12万~22万、数平均分子量Mn:6万~11万であり、モノマー量が0.5重量%以下であり、Sn(錫)の含有量が30ppm以下であり、直鎖状のポリ乳酸組成物であることを特徴とするモノフィラメント。

【請求項3】 主としてポリ乳酸組成物からなるモノフィラメントであって沸水収縮率が10.0%以下、引張強度が4.0g/d以上、伸度が40.0%以下、複屈折率 $\Delta n = 0.0320$ 以上であることを特徴とする請求項1又は2に記載のモノフィラメント。

【請求項4】 主としてポリ乳酸組成物からなるモノフィラメントを製造するに際して、請求項1乃至2に記載のポリ乳酸組成物を用い、220~250°Cで紡糸し、70~100°C、延伸倍率6.0倍以上で延伸し、100~150°Cで熱処理することを特徴とするポリ乳酸組成物からなるモノフィラメントの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、実用上十分な物性値を有するポリ乳酸組成物からなるモノフィラメント及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、ポリ乳酸組成物よりなるモノフィラメント並びにその製造する方法は開

示されているが、研究レベルでの技術が多く、工業的に生産するための条件については、ほとんど明らかにされていなかった。

### 【0003】

しかしながら、例えばポリ乳酸組成物からなる繊維、中でもモノフィラメントの場合、原料となるポリ乳酸の組成の検討、ポリマー重合度の規定、モノマー量、触媒、分子構造など、更には、モノフィラメントについての熱収縮特性等は、実生産や実用上、極めて重要なファクターとなる。

### 【0004】

特開平7-90715には、脂肪族ポリエステルの溶融紡糸時のポリマーの粘度とポリマーの改質方法が示されているものの、上述のような、実際の生産現場において必要とされる諸条件は殆ど明らかにはされていなかったため、実用に耐えるポリ乳酸モノフィラメントを得ることは、事実上不可能であるというのが現状であった。

### 【0005】

#### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、特定の物性のポリ乳酸組成物を用いることにより、生産性に優れかつ実用性に供することのできるポリ乳酸組成物モノフィラメントを提供するものであり、さらに詳しくは良好な熱収縮特性、引張強度を有しながらかつ加工安定性を有するポリ乳酸組成物モノフィラメントとその製造方法を提供するものである。

### 【0006】

#### 【課題を解決するための手段】

本発明は上記の課題を解決するものであり、主としてポリ乳酸組成物からなる繊維であって、原料となるポリ乳酸組成物が、L体が95%以上であり、相対粘度が2.7~3.9であり、モノマー量が0.5重量%以下であり、Sn(錫)の含有量が30ppm以下であり、直鎖状のポリ乳酸組成物であるモノフィラメント、または、原料となるポリ乳酸組成物が、L体が95%以上であり、重量平均分子量Mw:12万~22万、数平均分子量Mn:6万~11万であり、モノマー量が0.5重量%以下であり、Sn(錫)の含有量が30ppm以下であり

、直鎖状のポリ乳酸組成物である該モノフィラメント、沸水収縮率が10.0%以下、引張強度が4.0g/d以上、伸度が40.0%以下、複屈折率 $\Delta n = 0.0320$ 以上である該モノフィラメント、並びに220~250°Cで紡糸し、70~100°C、延伸倍率6.0倍以上で延伸し、100~150°Cで熱処理することによって該ポリ乳酸モノフィラメントを製造する方法によって達成されるものである。

#### 【0007】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明におけるポリ乳酸組成物はL-乳酸、D-乳酸あるいは乳酸の2量体であるL-ラクチドやD-ラクチドあるいはメゾラクチドを原料とするものであるが、L-体の比率が95%以上のものであることが肝要である。これはD-体の比率が増加すると非晶構造となり、紡糸・延伸で配向結晶が進まず得れる繊維の物性が劣るためである。特に、引張強度が著しく低下し、一方熱収縮率が大きくなり実用上使用することは不可能だからである。

#### 【0008】

本発明におけるポリ乳酸組成物は、その相対粘度( $\eta_{re1}$ )が2.7~3.9である。この範囲より低いとポリマーの耐熱性が悪くなり十分な引張強度を得ることができず、逆に高くなると紡糸温度を上げる必要があり紡糸時の熱劣化が大きいからである。

相対粘度( $\eta_{re1}$ )の好ましい下限は3.1である。また、好ましい上限は3.7である。

#### 【0009】

紡糸における相対粘度の低下率は、低いものほど良く、7%以下であることが好ましい。7%以下の場合、紡糸時のポリマーの分解がほとんどなく紡糸時の糸切れ等の発生もないため、紡糸性が良く延伸工程での引張強度を大きくすることができますからである。

#### 【0010】

本発明におけるポリ乳酸組成物は、その重量平均分子量 $M_w$ が好ましくは12万~22万であり、数平均分子量 $M_n$ が好ましくは6万~11万、さらに好まし

くは、M<sub>w</sub> 15万～20万、M<sub>n</sub> 8万～10である。分子量がこの範囲にあると優れた紡糸性、十分な引張強度を得ることができるが、この範囲外であると分子量の低下が大きくなり目標とする引張強度が得られないからである。

#### 【0011】

本発明におけるポリ乳酸組成物は、モノマーの含有量が0.5重量%以下、好ましくは0.3重量%以下、さらに好ましくは0.2重量%以下である。本発明に言うモノマーとは後述するG P C分析により算出される分子量1000以下の成分である。モノマーが0.5重量%を超えると操業性が著しく低下する。これは、モノマー成分が熱により分解するためポリ乳酸組成物の耐熱性を低下させるからであると考えられる。

#### 【0012】

ポリ乳酸組成物中のモノマーを少なくするためには、重合反応完了間際に反応槽を真空吸引して未反応のモノマーを取り除く、または重合チップを適当な液体で洗浄する、または固相重合を行うなどの方法がある。

#### 【0013】

本発明におけるポリ乳酸組成物は、ポリマー中のS<sub>n</sub>（錫）の含有量が30ppm以下であることが必要であり、好ましくは20ppm以下である。S<sub>n</sub>系の触媒はポリ乳酸組成物の重合触媒として使用されるが、30ppmを超えると紡糸時に解重合が起きてしまい口金濾過圧が短時間で上昇し紡糸操業性を著しく低下させるからである。

#### 【0014】

S<sub>n</sub>（錫）の含有量を少なくするためには、重合時に使用する量を少なくしたりチップを適当な液体で洗浄すれば良い。

#### 【0015】

本発明におけるポリ乳酸組成物は、直鎖状のポリマー構造を有することが肝要である。すなわち、分岐構造をほとんど持たないものである。従来の提案では、溶融粘度や重合度を改良する目的でポリ乳酸組成物を重合する際に少量の分岐剤を添加することが行われてきた。しかしながら、ポリ乳酸組成物の分岐構造は通常のモノフィラメント例えばポリエステルモノフィラメントなどに比べてはるか

に紡糸操業性にマイナスに作用することが本発明者等によって確認された。すなわち、分岐構造がわずかでも存在するポリ乳酸組成物は、紡糸時の操業性が悪く分岐構造のないものに比べると引張強度が弱いという問題点がある。

#### 【0016】

分岐構造を排する為には、ポリマーの原料に分岐構造を生成させるもの、3価、4価のアルコールやカルボン酸等を一切利用しないのが良いが、何らかの別の理由でこれらの構造を持つ成分を使用する場合であっても、紡糸操業性に影響を及ぼさない必要最小限度の量にとどめることが肝要である。

#### 【0017】

本発明に用いられるポリ乳酸は、ポリマー重量の5%減少温度であるTG(5%)が、300℃以上であることが好ましい。TG(5%)が高温である程、繊維製造、繊維加工における熱劣化が防止できるからである。

#### 【0018】

本発明のポリ乳酸モノフィラメントには、ポリ乳酸以外の他の一般的な樹脂成分も原料として用いることができるが、生分解性を有するモノフィラメントの場合、脂肪族ポリエステル等の生分解性を有する樹脂原料であることが好ましい。

#### 【0019】

本発明のポリ乳酸組成物モノフィラメントは上記のポリ乳酸組成物ポリマーを従来公知の方法で220～250℃で溶融紡糸した後、水冷却し、以下に示す条件で熱延伸した後、熱処理することにより製造することができる。

#### 【0020】

溶融紡糸の温度は、220～250℃とすることが好ましい。220℃以上では溶融押出しが容易であり250℃以下であると分解が著しく抑制され、高強度のモノフィラメントを得ることが容易となるからである。

#### 【0021】

溶融紡糸したフィラメントは、一定の配向結晶化を形成するために水で冷却しながら所定の温度・倍率で延伸され、その後熱処理されボビンに巻き取られる。未延伸モノフィラメントは、1段または2段以上で熱水中70～100℃、好ましくは85～98℃で延伸される。

## 【0022】

延伸倍率は6.0倍以上、好ましくは8.0倍以上であり、目的とするモノフィラメントの要求性能により異なり、4.0 g/d以上の引張強度と40.0%以下の伸度とを有する繊維が得られるように設定される。熱処理は、沸水収縮率を10.0%以下にするためには、熱処理温度100～150℃とする。好ましくは、120～140℃である。

## 【0023】

本発明のポリ乳酸組成物モノフィラメントの沸水収縮率は10.0%以下であることが好ましく、さらに好ましくは8.0%以下である。

沸水収縮率が10.0%以下であると、織編物に加工した場合、熱加工時での収縮が発生し難く、風合いの変化が無いため、実用に好適なものとなり、熱成形温度によって使用することができなくなるというような問題も起きないからである。

## 【0024】

本発明のポリ乳酸組成物モノフィラメントの引張強度は4.0 g/d以上が好ましく、さらに好ましくは5.0 g/d以上である。

引張強度が4.0 g/d以上であると加工工程でトラブルが発生し難く、最終製品の強度、も充分で、実用上トラブルが発生することもないからである。

## 【0025】

また伸度は、実用面から40.0%以下が好ましく、さらに好ましくは35.0%以下である。

## 【0026】

延伸後の複屈折率は、 $\Delta n = 0.0320$ 以上であることが好ましく、さらに好ましくは $\Delta n = 0.0330$ 以上である。0.0320以上であると配向が充分進むため、沸水収縮率が適度に抑えられるからである。

## 【0027】

このようにして得られるモノフィラメントは、生産性に優れかつ実用性に供することのできる良好な熱収縮特性、引張強度を有しながらかつ加工安定性を有する。

## 【0028】

尚、通常モノフィラメントの単糸纖度は、200d～1000dである。

## 【0029】

本発明のモノフィラメントは、従来公知の方法により織編物に加工して使用される。

## 【0030】

## 【実施例】

次に、本発明を実施例により具体的に説明する。

はじめに、ポリマー物性の分析方法を紹介する。

## 【0031】

## &lt;分子量とモノマー量&gt;

試料を10mg/mLの濃度になるようにクロロホルムに溶かした。クロロホルムを溶媒としてGPC分析を行い、重量平均分子量M<sub>w</sub>、数平均分子量M<sub>n</sub>を測定した。検出器はRIを用い、分子量の標準物質としてポリスチレンを用いた。

また、分子量1000以下の成分の割合からポリマー中のモノマー量（重量%）を算出した。

## 【0032】

<相対粘度  $\eta_{re}$ >

フェノール/テトラクロロエタン=60/40（重量比）の混合溶媒に試料を1g/dLの濃度になるように溶解し、20℃でウベローデ粘度管を用いて相対粘度を測定した。

## 【0033】

## &lt;Sn含有量 (ppm)&gt;

0.5gの試料を硫酸/硝酸により湿式灰化した。これを水で希釈して50mL溶液とし、ICP発光分析法により測定した。

## 【0034】

## &lt;熱安定性&gt;

セイコー電子製のTG/DTA 220Uを使用して、ポリマーの重量が5%

減少した温度をTG(5%)として測定した。

### 【0035】

#### 〈引張強度の測定〉

島津製作所引張試験機を用い、試料長20cm、速度20cm/min.で引張試験を行い破断強度を引張強度(g/d)とし、破断伸度を伸度(%)とした。

### 【0036】

#### 〈沸水収縮率の測定〉

初期値50cmの試料に初期荷重200mg/dをかけて沸騰水中に15分間浸漬し、5分間風乾した後、次式により沸水収縮率を求めた。

沸水収縮率(%) = (初期試料長 - 収縮後の試料長) / 初期試料長 × 100

### 【0037】

#### 〈紡糸時粘度低下率〉

紡糸ノズルから出てきたモノフィラメントの相対粘度( $\eta_{re1}$ )を測定し、次式より求めた。本実施例における溶融ポリマーの滞留時間は約10分である。

紡糸時粘度低下率(%) = (ポリマー相対粘度 - モノフィラメント相対粘度) / ポリマー相対粘度 × 100

### 【0038】

#### 〈複屈折率〉

繊維の複屈折率 $\Delta n$ は、浸漬液に $\alpha$ -プロモナフタリンを用い、ベレックコンペンセーター法にて測定した。

### 【0039】

#### 実施例1

L-ラクチド96.0%、D-ラクチド4.0%の仕込み比で、オクチル酸スズを重合触媒として定法によりポリ乳酸を重合した。

得られたポリマーは、相対粘度が3.7であり、分子量Mw:19.5万、Mn:9.4万であり、モノマー量が0.27重量%以下であり、Sn(錫)の含有量が17ppmであり、熱安定性(5%)は319℃であった。

### 【0040】

上記ポリマーを、単軸の押出機を使用し220℃で溶融し、口金ノズル1.2 mm x 18本から押出した。水冷却バスを通過した後、94℃の熱水で5.5倍に一段延伸、さらに98℃の熱水で1.2倍に二段延伸して130℃の熱風でヒート・セットして500dのモノフィラメントを製造した。

#### 【0041】

得られたモノフィラメントの沸水収縮率が9.3%、引張強度が5.0g/d、伸度が36.0%、複屈折率 $\Delta n = 0.0325$ であった。紡糸時粘度低下率は4%であり、紡糸時のポリマー分解が少ないと考えられるため、糸切れもほとんどなかった。

沸水収縮率が10.0%以下なので、織編物に加工した場合、熱加工時の収縮が発生し難く、風合いの変化が無いため、実用に好適なものであった。また、熱成形温度によって使用することができなくなるというような問題も起きなかった。引張強度が4.0g/d以上であるため、加工工程でトラブルが発生し難く、最終製品の強度、も充分で、実用上トラブルが発生することもなかった。

伸度は40.0%以下であるため、実用上好適であった。

複屈折率が0.0320以上であるため、配向が充分進み、沸水収縮率が適度に抑えられた。

#### 【0042】

##### 比較例1

L-ラクチド、D-ラクチドを原料、架橋剤としてトリメリット酸を0.1モル%加え、オクチル酸スズを重合触媒として定法によりポリ乳酸を重合した。

得られたポリマーは、L体が95.5%であり、相対粘度が3.7であり、分子量M<sub>w</sub>:18.5万、M<sub>n</sub>:9.2万であり、モノマー量が0.18重量%以下であり、S<sub>n</sub>(錫)の含有量が16ppmであり、熱安定(5%)は320℃であった。

上記ポリマーを単軸の押出機を使用し220℃で溶融し、口金ノズル1.2mm x 18本から押出した。

水冷却バスを通過した後、94℃の熱水で5.5倍に一段延伸、さらに98℃の熱水で1.2倍に二段延伸して130℃の熱風でヒート・セットして500d

のモノフィラメントを製造したが、架橋ポリ乳酸を含んでいるため、糸切れが多く、紡糸性に劣るものであった。

#### 【0043】

##### 実施例2

L-ラクチド95.7%、D-ラクチド4.3%の仕込み比で、オクチル酸スズを重合触媒として定法によりポリ乳酸を重合した。

#### 【0044】

得られたポリマーは、相対粘度が3.3であり、分子量Mw:17.4万、Mn:9.1万であり、モノマー量が0.20重量%以下であり、Sn(錫)の含有量が16ppmであり、熱安定性(5%)は319℃であった。

#### 【0045】

上記ポリマーを単軸の押出機を使用し220℃で溶融し、口金ノズル1.2mm×18本から押出した。水冷却バスを通過した後、94℃の熱水で6.0倍に一段延伸、さらに98℃の熱水で1.5倍に二段延伸して130℃の熱風でヒート・セットして500dのモノフィラメントを製造した。

#### 【0046】

得られたモノフィラメントの沸水収縮率は6.7%、引張強度は5.8g/d、伸度は33.0%、複屈折率は $\Delta n = 0.0350$ であった。また、紡糸時粘度低下率は4%であり、紡糸時のポリマー分解が少ないと考えられるため、糸切れもほとんどなかった。

沸水収縮率が10.0%以下なので、織編物に加工した場合、熱加工時の収縮が発生し難く、風合いの変化が無いため、実用に好適なものであった。また、熱成形温度によって使用することができなくなるというような問題も起きなかった。

引張強度が4.0g/d以上であるため、加工工程でトラブルが発生し難く、最終製品の強度も充分で、実用上トラブルが発生することもなかった。

伸度は40.0%以下であるため、実用上好適であった。

複屈折率が0.0320以上であるため、配向が充分進み、沸水収縮率が適度に抑えられた。

【0047】

【発明の効果】

本発明によれば、実用に耐えるポリ乳酸組成物モノフィラメントを得ることができる。すなわち、耐熱性に優れ、熱劣化による紡糸性の低下がなく物性に優れたポリ乳酸組成物モノフィラメントを得ることができる。

本発明のポリ乳酸組成物モノフィラメントを用いた編織物は、土木建築資材・農園芸資材・水産資材・生活資材などとして使用することが可能である。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】生産性に優れかつ実用に供することのできるポリ乳酸組成物モノフィラメントを提供する。

【解決手段】主としてポリ乳酸組成物からなるモノフィラメントであって、原料となるポリ乳酸組成物が、L体が95%以上であり、相対粘度が2.7~3.9であり、モノマー量が0.5重量%以下であり、Sn(錫)の含有量が30ppm以下であり、直鎖状のポリ乳酸組成物であるモノフィラメント、該ポリ乳酸組成物を用い、220~250℃で紡糸し、70~100℃、延伸倍率6.0倍以上で延伸し、100~150℃で熱処理することを特徴とするポリ乳酸組成物からなるモノフィラメントの製造方法。

【選択図】なし



## **VERIFICATION OF TRANSLATION**

I, Ikuo HIGASHI, of 8-10, Toranomon 2-chome, Minato-ku, Tokyo, Japan, am the translator of the documents attached and I state that the following is a true translation to the best of my knowledge and belief of Japanese Patent Application No. 11-216585.

Dated this on April 30, 2002

Signature of translator

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Ikuo Higashi", is placed over a horizontal line. The signature is fluid and cursive, with a large, stylized 'I' at the beginning.



[Application Number] JPh11-216585

[Title of Document] Request for Patent

[Reference Number] P110730-01

[Date of Filing] July 30, Heisei 11 (1999)

[Address] Commissioner

[International Patent Classification] D01F 6/92

[Inventor]

[Address] c/o Kanebo Gosen, Limited, 1-2-2 Umeda,  
Kita-ku, Osaka

[Name] YOSHIDA Hiroharu

[Inventor]

[Address] c/o Kanebo Gosen, Limited, 1-2-2 Umeda,  
Kita-ku, Osaka

[Name] OGURA Toichi

[Applicant]

[Identification Number] 000000952

[Name] Kanebo, Limited

[Representative] HOASHI Takashi

[Telephone Number] 03-5446-3575

[Indication of Fee]

[Prepayment Register Number] 010205

[Amount of Payment] ¥21,000

[List of Articles filed]

[Title of Article] Specification1

[Title of Article] Abstract 1

**[Proof Requirement] Necessary**

[Title of Document] SPECIFICATION

[Title of the Invention] MONOFILAMENT OF POLYLACTIC ACID  
COMPOSITION AND PROCESSES FOR PRODUCING THEREOF

[Claims]

[Claim 1] A monofilament mainly comprising a linear polylactic acid composition and having an L-isomer content of 95% or more, a relative viscosity of 2.7 to 3.9, a monomer content of 0.5% by weight or less and an Sn (tin) content of 30 ppm or less.

[Claim 2] A monofilament mainly comprising a linear polylactic acid composition and having an L-isomer of 95% or more, a weight-average molecular weight  $M_w$  of 120,000 to 220,000, a number-average molecular weight  $M_n$  of 60,000 to 110,000, monomer content of 0.5% by weight or less, and Sn (tin) content of 30 ppm or less.

[Claim 3] A monofilament mainly comprising a polylactic acid composition according to claim 1 or 2 having a contraction ratio in boiling water of 10.0% or less, a tensile strength of 4.0 g/d or more, elongation of 40.0% or less and birefringence  $\Delta n$  of 0.0320 or more.

[Claim 4] A process for producing a monofilament comprising a polylactic acid composition by using the polylactic acid composition according to claims 1 and 2 comprising the steps of spinning at a temperature of 220 to 250°C, drawing at 70 to 100°C with a draw magnification

factor of 6.0 or more, and heat treatment at 100 to 150° C.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technical Field of the Invention]

The present invention relates to a monofilament comprising a polylactic acid composition having physical properties sufficient for practical uses, and processes for producing thereof.

[0002]

[Prior Art]

Conventionally, a monofilament comprising polylactic acid composition and processes for producing the monofilament have been disclosed, but most of them are in a laboratory level and conditions for industrially manufacturing monofilaments have not been made clear.

[0003]

However, in a case of a fiber comprising, for example, polylactic acid composition, particularly, a monofilament, it is crucial factors for practical production and application to investigate the composition of polylactic acid as a raw material, and to prescribe the degree of polymerization of a polymer, a monomer content, a catalyst and a molecular structure as well as heat contraction characteristics of the monofilament and the like.

[0004]

While the viscosity of the polymer and reforming method of the polymer for melt-spinning the aliphatic polyester have been disclosed in Japanese Patent Application Laid-Open No. 7-90715, the conditions required at the practical manufacturing site as described above have not been elucidated. Therefore, it is currently impossible to obtain a practically applicable monofilament of polylactic acid.

[0005]

[Problems to be Solved by the Invention]

An object of the present invention is to provide a practically applicable monofilament of a polylactic acid composition with a good productivity using a polylactic acid composition having specified physical properties. In particular, the present invention provides a monofilament of the polylactic acid composition having good heat contraction characteristics and tensile strength as well as processing stability, and processes for producing the monofilament.

[0006]

[Means for Solving the Problems]

The present invention has been made for solving the foregoing problems and the above object can be achieved by providing a monofilament mainly comprising a linear polylactic acid composition and having an L-isomer content

of 95% or more, a relative viscosity of 2.7 to 3.9, a monomer content of 0.5% by weight or less and an Sn (tin) content of 30 ppm or less; a monofilament mainly comprising a linear polylactic acid composition and having an L-isomer of 95% or more, a weight-average molecular weight  $M_w$  of 120,000 to 220,000, a number-average molecular weight  $M_n$  of 60,000 to 110,000, a monomer content of 0.5% by weight or less, and Sn (tin) content of 30 ppm or less, a monofilament mainly comprising a polylactic acid composition having a contraction ratio in boiling water of 10.0% or less, a tensile strength of 4.0 g/d or more, elongation of 40.0% or less and birefringence  $\Delta n$  0.0320 or more ; and a process for producing a monofilament mainly comprising a polylactic acid composition by using the polylactic acid composition according to claim 1 and 2 comprising the steps of spinning at a temperature of 220 to 250°C, drawing at 70 to 100 °C with a draw magnification factor of 6.0 or more, and heat treatment at 100 to 150 °C.

[0007]

The present invention will be described in detail hereinafter.

Although a polylactic acid composition to be employed in the invention is produced from a raw material selected from L-lactic acid, D-lactic acid; a dimer such as L-lactide or D-lactide; or mesolactide, it is essential

for the polylactic acid having an L-isomer content of 95% or more. That is because if the ratio of D-isomer is increased, the crystal structure becomes amorphous and oriented crystallization does not proceed in the spinning and drawing step to result in inferior physical properties of fibers obtained. Especially, the tensile strength is remarkably decreased and, on the other hand, the shrinkage by boiling water becomes excess to make practical use impossible.

[0008]

The polylactic acid composition to be employed for the invention has the relative viscosity ( $\eta_{rel}$ ) of 2.7 to 3.9. If the relative viscosity is lower than the range, the heat resistance of a polymer is deteriorated to make it impossible to obtain a sufficiently high tensile strength and to the contrary, if it is high, the spinning temperature has to be increased to result in considerable thermal deterioration at the time of spinning.

Accordingly, a preferable lower limit of the relative viscosity ( $\eta_{rel}$ ) is 3.1. Also, a preferable upper limit is 3.7.

[0009]

The decrease ratio of the relative viscosity by spinning is more desirable to be lower and the viscosity decrease ratio is preferably 7% or less. That is because

if it is 7% or less, decomposition of a polymer at the time of spinning scarcely takes place and no yarn breakage occurs at the time of spinning to result in a good spinning property and particularly high tensile strength can be achieved in the drawing step.

[0010]

The polylactic acid composition to be employed for the invention has preferably the weight-average molecular weight Mn of 60,000 to 110,000, more preferably, Mw of 150,000 to 200,000 and Mn of 80,000 to 100,000. If the molecular weights are within these ranges, sufficiently high tensile strength can be provided, whereas if the molecular weight is out of these ranges, the molecular weight significantly decreases at the time of spinning to make it impossible to obtain a sufficiently high tensile strength.

[0011]

The polylactic acid composition to be employed for the invention has a monomer content of 0.5% by weight or less, preferably 0.3% by weight or less, and especially preferably 0.2% by weight or less. The monomer referred as to in the invention is a component having a molecular weight of 1,000 or less calculated by GPC analysis which will be described later. If the monomer content exceeds 0.5% by weight, the workability is considerably decreased.

That is supposedly attributed to that the monomer component is decomposed by heat to result in decrease of heat resistance of the polyactic acid.

[0012]

In order to decrease the monomer content in the polylactic acid composition, those to be carried out are a method for removing an unreacted monomer by vacuum polymerization reaction; a method for washing polymerized chips with a proper liquid; a method for carrying out solid-state polymerization; and the like.

[0013]

The polylactic acid composition to be employed for the invention is necessary to have the Sn (tin) content of 30 ppm or less in the polymer and preferably 20 ppm or less. That is because an Sn-based catalyst is used as a polymerization catalyst for polylactic acid, but if Sn exist in more than 30 ppm, depolymerization takes place at the time of spinning and the filtration pressure of a spinneret increased within a short time to result in considerable deterioration of the spinning workability.

[0014]

In order to decrease the Sn (tin) content, the use amount at the time of polymerization may be decreased of a chip may be washed with a proper liquid.

[0015]

It is essential that a polylactic acid composition to be employed in the invention has a linear polymer structure. That is, it scarcely has a branched structure. In the ideas ever proposed, a slight amount of a branching agent has been added at the time of polymerization of polylactic acid composition for the purpose to improve the melt viscosity and the polymerization degree. However, in the case of production of a polylactic acid composition, inventors of the invention have found that the branched structure of the polylactic acid composition causes a rather significantly negative effect on the spinning workability as compared with a common monofilament, for example, a polyester monofilament. That is, there is a problem that polylactic acid composition having a branched structure even if slightly is problematically inferior in workability at the time of spinning and weak in tensile strength as compared with those having no branched structure.

[0016]

In order to eliminate the branched structure, it is better to use no trivalent or tetravalent alcohol and carboxylic acid at all and even if using components having such structures because of any other reasons, it is important to suppress the use to the minimum necessary limit so as to avoid the effect on the spinning workability.

[0017]

Polylactic acid to be employed in the present invention preferably has a TG (5%) which is a temperature for reducing the polymer weight by 5%, of 300°C or more, because the higher TG (5%) allows heat degradation in producing and processing steps of the fiber to be prevented.

[0018]

While standard materials other than polylactic acid may be employed as raw materials for the polylactic acid monofilament according to the present invention, the materials are preferably biodegradable resin materials such as aliphatic polyester in case of biodegradable monofilament.

[0019]

The monofilament of the polylactic acid composition according to the present invention can be produced by melt-spinning the polylactic acid composition at 220 to 250°C by a conventional known method followed by cooling with water, and heat treatment after drawing by heating under the conditions as will be described hereinafter.

[0020]

The melt-spinning temperature is preferably 220 to 250°C. Melt-extrusion is facilitated at a temperature of 220°C or more, while a temperature of 250°C or less can

markedly suppress decomposition to enable a monofilament with a high tensile strength to be obtained.

[0021]

The filament after melt-spinning are drawn at a prescribed temperature and draw magnification factor while cooling with water to give a predetermined crystal orientation, and are reeled up on a bobbin after heat treatment. The monofilament is subjected to one step or more of drawing in hot water at 70 to 100°C, preferably at 85 to 98°C .

[0022]

The draw magnification factor is 6.0 or more, preferably 8.0 or more. The draw magnification factor differs depending on the required performance of the objective monofilament, and it is adjusted so as to obtain a tensile strength of 4.0 g/d or more and elongation of 40.0% or less. The heat treatment temperature is 100 to 150°C, preferably 120 to 140°C, in order to adjust the contraction ratio in boiling water to 10.0% or less.

[0023]

The monofilament of the polylactic acid composition according to the present invention preferably has a contraction ratio in boiling water of 10.0% or less, more preferably 8.0% or less.

The monofilament becomes suitable for practical

applications when the contraction ratio in boiling water is 10.0% or less, since woven and knit fabrics manufactured from the filament hardly arises contraction during heat processing without any change in feeling, thereby eliminating the problem that the product becomes unusable depending on the heat-setting temperature.

[0024]

The monofilament of the polylactic acid composition according to the present invention preferably has a tensile strength of 4.0 g/d or more, preferably 5.0 g/d or more.

The tensile strength of 4.0 g/d or more permits the processing process to be free from troubles in addition to no practical problems with a sufficient strength of the final products.

[0025]

The elongation is preferably 40.0% or less, more preferably 35.0% or less, from the practical point of view.

[0026]

The birefringence  $\Delta n$  after drawing is preferably 0.0320 or more, more preferably 0.0330 or more, because the contraction ratio in boiling water is suppressed to be moderate due to well advanced orientation when the birefringence is 0.0320 or more.

[0027]

The monofilament thus obtained has a good heat contraction characteristics and tensile strength enough for practical applications while having good processing stability.

[0028]

The monofilament usually has a linear density of 200d to 1,000d.

[0029]

The monofilament according to the present invention is processed and used as woven and knit fabrics by a conventional known method.

[0030]

[Example]

The example according to the present invention will be described hereinafter in more detail.

The method for analyzing polymer properties will be described at first.

[0031]

(Molecular weight and monomer content)

A sample was dissolved in chloroform to be at 10 mg/mL. Using chloroform as a solvent, the weight-average molecular weight  $M_w$  and the number-weight molecular weight  $M_n$  were measured by GPC analysis. An RI was employed as a detector and polystyrene was used as a molecular weight-standardized substance.

Also, the monomer content (weight %) in a polymer was calculated based on the ratio of a component with 1,000 or less molecular weight.

[0032]

(Relative viscosity  $\eta_{rel}$ )

A sample was dissolved in a mixed solvent of phenol/tetrachloroethane 60/40 in (weight ratio) in a concentration of 1 g/dL, and the relative viscosity was measured at 20°C using a Ubbelohde's viscometer.

[0033]

(Sn content, (ppm))

A sample in an amount of 0.5 g wet-ashing by sulfuric acid/nitric acid. The resulting ash was diluted with water to be a 50 mL of solution and subjected to ICP emission spectrophotometry.

[0034]

(Thermal stability)

Using TG/DTA 220U manufactured by Seiko Instruments Inc., the temperature at which 5 % by weight of a polymer was decreased was measured as TG (5%).

[0035]

(Measurement of tensile strength)

Using a tensile strength testing apparatus manufactured by Shimadzu Corporation, a tensile strength test was carried out with a sample length of 20 cm and at

a speed of 20 cm/min and the breaking tenacity was defined as tensile strength (g/d) and elongation (%) at break.

[0036]

(Measurement of contraction ratio in boiling water)

Being burdened with an initial load of 200 mg, a sample having the initial length value of 50 cm was immersed in boiling water for 15 minutes and dried for 5 minutes by air blow and then the contraction ratio in boiling water was calculated.

Contraction ratio in boiling water (%) = [(initial sample length - the sample length after contraction)/initial sample length] × 100

[0037]

(Rate of decrease of viscosity during spinning)

The relative viscosity ( $\eta_{rel}$ ) of a monofilament coming out a spinning nozzle was measured and calculated according to the following equation. The staying duration of a melt polymer in the example was about 10 minutes.

Rate of change of viscosity during spinning (%) = (relative viscosity of polymer - relative viscosity of filament)/relative viscosity of polymer × 100

[0038]

(Birefringence)

The birefringence of a fiber  $\Delta n$  was measured by a

Bereck compensator using  $\alpha$ -bromonaphthaline as an immersion liquid.

[0039]

Example 1

A polylactic acid was obtained by polymerization by a standard method using L-lactide and D-lactide in a feed ratio of 96.0% and 4.0%, respectively, and tin octylate as a polymerization catalyst.

The polymer obtained had a relative viscosity of 3.7, molecular weight  $M_w$  of 195,000 and molecular weight  $M_n$  of 94,000, a monomer content of 0.27% by weight or less and an Sn (tin) content of 17 ppm with a thermal stability TG (5%) of 319°C.

[0040]

The polymer was melted at 220°C using a single screw extruder, and was extruded from a spinneret nozzle (1.2 mm  $\times$  18). After allowing the filament to pass through a water cooling bath, it was subjected to one stage drawing with a draw magnification factor of 5.5 in hot water at 94°C, followed by two step drawing with a draw magnification factor of 1.2 in hot water at 98°C and heat-setting in a hot air at 130°C to produce a 500d monofilament.

[0041]

The monofilament obtained had contraction ratio in

boiling water of 9.3%, tensile strength of 5.0 g/d, elongation of 36.0% and birefringence  $\Delta n$  of 0.0325. The rate of decrease of viscosity during spinning was 4% with substantially no yarn breakage due to a small proportion of decomposition of the polymer during the spinning step.

The contraction ratio in boiling water of 10% or less made the woven and knit fabric favorable for practical use without arising contraction by heat-treatment and with no change of feeling. The fabric was free from the troubles that the fabric becomes unusable by the heat-setting temperature. There were also no troubles in the processing step since the monofilament had a tensile strength of 4.0 g/d or more, and final products were free from practical troubles with a sufficient strength. Elongation of 40.0% or less was suitable for practical uses. The birefringence of 0.0320 or more showed that orientation is sufficiently advanced to enable the contraction ratio in boiling water to be properly suppressed.

[0042]

Comparative Example 1

Polylactic acid was obtained by polymerization by a standard method using L-lactide and D-lactide as raw materials with 0.1 mole of trimellitic acid as a cross-linking agent and tin octylate as a polymerization

catalyst.

The polymer contained 95.5% of L-isomer with a relative viscosity of 3.7, molecular weight M<sub>w</sub> of 185,000 and molecular weight M<sub>n</sub> of 92,000, monomer content of 0.18% by weight or less, Sn (tin) content of 16 ppm and thermal stability (5%) of 320°C.

The polymer was melted at 220°C using a single screw extruder, and extruded from a spinneret nozzle (1.2 mm x 18).

After allowing the filament to pass through a water cooling bath, it was subjected to one step drawing with a draw magnification factor of 5.5 in hot water at 94°C, followed by two step drawing with a draw magnification factor of 1.2 in hot water at 98°C and heat-setting in a hot air at 130°C to produce a 500d monofilament. However, the filament was poor in spinning ability with frequent yarn breakage due to the presence of cross-linked polylactic acid.

[0043]

Example 2

Polylactic acid was synthesized obtained by polymerization by standard method using L-lactide of 95.7% and D-lactide of 4.3% with tin octylate as a polymerization catalyst.

[0044]

The polymer obtained had a relative viscosity of 3.3, molecular weight  $M_w$  of 174,000 and molecular weight  $M_n$  of 91,000, monomer content of 0.20% by weight or less, Sn (tin) content of 16 ppm or less and thermal stability (5%) of 319° C.

[0045]

The polymer was melted at 220° C using a single screw extruder, and extruded from a spinneret nozzle (1.2 mm x 18). After allowing the monofilament to pass through a water cooling bath, it was subjected to one step drawing with a draw magnification factor of 6.0 in hot water at 94° C, followed by two step drawing with a draw magnification factor of 1.5 in hot water at 98° C and heat-setting in a hot air at 130° C to produce a 500d monofilament.

[0046]

The monofilament obtained had a contraction ratio in boiling water of 6.7%, tensile strength of 5.8 g/d, elongation of 33.0% and birefringence  $\Delta n$  of 0.0350. The rate of decrease of viscosity during spinning was 4% with seldom yarn breakage since the proportion of decomposition of the polymer during spinning was considered to be small.

The contraction ratio in boiling water of 10% or less made the woven and knit fabric favorable for practical use without arising contraction by heat-treatment and with no

change of feeling. The fabric was free from the troubles that the fabric becomes unusable by the heat-setting temperature.

There were also no troubles in the processing step since the monofilament had a tensile strength of 4.0 g/d or more, and final products were free from practical troubles with a sufficient strength.

Elongation of 40.0% or less was suitable for practical uses.

The birefringence of 0.0320 or more showed that orientation is sufficiently advanced to enable the contraction ratio in boiling water to be properly suppressed.

[0047]

#### [Effects of the Invention]

According to the present invention, a monofilament of the polylactic acid composition having practically applicable heat resistance and physical properties without decreasing spinning ability by heat degradation can be obtained.

Woven and knit textiles using the monofilament of the polylactic acid composition according to the present invention can be used for civil engineering, agricultural and gardening, and domestic materials.

[Title of Document] ABSTRACT

[Abstract]

[Purpose] To provide a monofilament of a polylactic acid composition being excellent in productivity and applicable for practical uses.

[Solving Means]

The present invention provides a monofilament mainly comprising a linear polylactic acid composition and having an L-isomer content of 95% or more, a relative viscosity of 2.7 to 3.9, a monomer content of 0.5% by weight or less and an Sn (tin) content of 30 ppm or less and a process for producing a monofilament mainly comprising a polylactic acid composition by using the polylactic acid composition comprising the steps of spinning at a temperature of 220 to 250°C, drawing at 70 to 100°C with a draw magnification factor of 6.0 or more, and heat-treatment at 100 to 150°C.

[Selected Drawing] None